

ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ

Даний винахід стосується галузі штучних мінеральних ват. Зокрема, він стосується мінеральних ват, призначених для виробництва теплоізоляційних матеріалів. Зокрема, він стосується мінеральних ват для застосувань протипожежного захисту.

Зокрема, він стосується мінеральних ват, хімічний склад яких приводить до високої температури ліквідусу і високої рідкоплинності при температурі утворення їхніх волокон, пов'язаній з високою температурою склування.

ВІДОМИЙ РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Звичайно цей тип мінеральної вати перетворюється на волокна за допомогою відцентрових способів, відомих як "зовнішні" способи, наприклад типу, що використовує каскад відцентрових розкидачів, які забезпечуються розплавленим матеріалом через статичний розподільний пристрій, як описано, зокрема, в патентах EP 0 465 310 або EP 0 439385.

Навпаки, спосіб волокноутворення шляхом відцентрового формування, відомий як "внутрішній" спосіб, тобто використання центрифуг, що обертаються з високою швидкістю і перфорованих стінками, звичайно є пріоритетним для волокноутворення мінеральної вати типу скловата, що загалом має склад, який відносно багатий лужними оксидами, і з низьким вмістом оксиду алюмінію, температуру ліквідусу, яка не дуже висока, і для якої в'язкість при температурі ліквідусу вища, ніж у кам'яної вати або базальту. Цей процес був описаний, в патентах EP 0 189354 або EP 0 519797 зокрема.

Технічні рішення, які можуть бути використані для пристосування способу внутрішнього формування до волокноутворення кам'яної вати, відомі з WO 93/02977, зокрема, шляхом модифікування складу матеріалу компонента відцентрових розкидачів і їхніх експлуатаційних параметрів. Це пристосування тоді означає, що властивості, які до цього були властиві одному або іншому з двох типів мінеральної вати, кам'яної вати або скла, можуть об'єднуватися. Таким чином, якість кам'яної вати, отриманої внутрішнім формуванням, порівнянна зі скловатою, з нижчим вмістом твердих включень, ніж кам'яна вата, яка отримана звичайним способом. Однак вона зберігає дві ключових переваги, пов'язані з її хімічною природою, а саме низьку вартість вихідних матеріалів і високотемпературну стійкість.

Нещодавно до критеріїв якості, промислової і економічної доцільності був доданий критерій здоров'я. Мінеральна вата, що є на ринку, повинна бути біорозчинною, а саме мати здатність швидко розчинятися в фізіологічному середовищі з метою запобігання будь-якому потенційному патогенному ризику, пов'язаному з можливим накопиченням дуже дрібних волокон в організмі при вдиханні.

Нарешті, для певних застосувань бажані доступності мінеральної вати з хорошою стабільністю при дуже високих температурах. Вогнестійкість будівельного елемента відповідає періоду часу, протягом якого елемент зберігає свою несучу функцію, гарантує захист від полум'я і зберігає свою теплоізоляційну роль. Стандартне вогневе випробування звичайно полягає в підвищенні температури відповідно до стандарту ISO 834, який оснований на температурному профілі згоряння целюлози.

Розроблені композиції мінеральної вати, які відповідають критеріям здатності волокноутворення з використанням внутрішніх способів формування, біорозчинності і хорошої високотемпературної стійкості. Композиції цього типу описані, наприклад, в WO 2005/033032. Однак для того, щоб відповідати вимогам стійкості при дуже високій температурі, ці мінеральні волокна повинні бути покриті такою фосфатовмісною органічною добавкою, як описана в WO 2006/103375.

СУТЬ ВИНАХОДУ

Метою даного винаходу є запропонувати композиції мінеральної вати, які одночасно здатні до волокноутворення з використанням внутрішніх способів формування, здатні бути біорозчинними і стабільними при дуже високих температурах без необхідності вдаватися до органічних фосфатовмісних добавок.

У цих способах волокноутворення прогресує оптимальним чином, якщо розплавлений матеріал має в'язкість 3 пуази. Температура волокноутворення, при якій повинна досягатися ця в'язкість ($T_{fib} \approx T_{log3}$), повинна бути меншою ніж 1220 °C. З іншого боку, оскільки температура не є ідеально сталою у часі і не є повністю рівномірною під час волокноутворення, необхідна достатня різниця між температурою волокноутворення (T_{fib}) і температурою ліквідусу (T_{liq}). Ця різниця, відома як діапазон волокноутворення, повинна складати не менше 40 °C, щоб уникнути яких-небудь проблем з розсклуванням і закупоренням пластин під час волокноутворення. З цієї причини температура ліквідусу (T_{liq}) повинна бути меншою ніж 1180 °C.

Предметом винаходу є мінеральна вата, яка має хімічний склад, що містить наступні компоненти у відсотках по масі:

SiO₂ 39-50 %, переважно 39-49 %

Al₂O₃ 19,5-27 %, переважно 20-26 %

CaO 5-12 %, переважно 6-11 %

MgO 1-5 %, переважно 2-5 %

Na₂O 5-20 %, переважно 6-18 %

K₂O 0-15 %, переважно 1-12 %

Fe₂O₃ 2-15 %, переважно 3-12 %

B₂O₃ 0-2 %, переважно 0-1,5 %

MgO/RO з масовим відношенням більшим ніж 0,10 і меншим ніж 0,50, переважно меншим ніж 0,40, або навіть меншим ніж 0,30, і

RO/(RO+R₂O) з масовим відношенням меншим ніж 0,55, в якому RO являє собою лужноземельні оксиди CaO, MgO, BaO і SrO, і

R₂O являє собою лужні оксиди Na₂O і K₂O.

Композиції цього типу мають значно поліпшені властивості надвисокотемпературної стійкості, зберігаючи при цьому бажані властивості біорозчинності і оброблюваності ($T_{fib} \approx T_{log3}$ менше ніж 1220 °C, T_{liq} менше ніж 1180 °C і $T_{fib} - T_{liq}$ більші ніж 40 °C). Зокрема, ці комбіновані властивості вдалося отримати завдяки вибору як відносно

низького вмісту вапна (менше ніж 12 %), так і наявності оксиду магнію і характерної рівноваги між лужноземельними оксидами і лужними оксидами ($0,10 < \text{MgO}/\text{RO} < 0,50$ і $\text{RO}/(\text{RO} + \text{R}_2\text{O}) < 0,55$).

Винахід також стосується тепло- і/або звукоізоляційного виробу, що містить мінеральну вату, як описано вище.

Винахід також стосується застосування мінеральної вати, описаної вище, у вогнестійких будівельних системах.

КОРОТКИЙ ОПИС КРЕСЛЕНЬ

На фігурі показаний профіль термомеханічної міцності для прикладу 1 відповідно до винаходу.

ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС

У композиціях відповідно до винаходу сума вмістів SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , R_2O , Fe_2O_3 і B_2O_3 переважно становить, щонайменше, 95 %, зокрема, щонайменше, 97 % або навіть, щонайменше, 98 % від маси мінераловатної композиції.

Вміст кремнезему (SiO_2) знаходиться в діапазоні від 39 % до 50 %, зокрема 49 % або навіть 48 %. Вміст більше ніж 50 % може знизити біорозчинність мінеральних волокон. Вміст менше ніж 39 % може надавати несприятливого впливу на в'язкість композиції при температурах волокноутворення.

Вміст оксиду алюмінію (Al_2O_3) знаходиться в діапазоні від 19,5 % до 27 %, зокрема 20 %, або навіть 21 % до 26,5 %, або навіть 26 %. Вміст більше 27 % може збільшити температуру ліквідусу. Вміст менше 19,5 % може надавати несприятливий вплив на в'язкість композиції при температурах волокноутворення, а також на надвисокотемпературну стійкість.

Вміст оксиду кальцію (CaO) знаходиться в діапазоні від 5 % до 12 %, зокрема 6 %, або навіть 7 %, або від 8 % до 11 %, або навіть 10 %. Вміст менше ніж 5 % може збільшувати температуру ліквідусу.

Вміст оксиду магнію (MgO) знаходиться в діапазоні від 1 % (або 1,0 %) до 5 %, зокрема від 2 % або навіть від 3 % до 4 %. MgO сприяє надвисокотемпературній стійкості.

Звичайно, мінеральна вата не містить інших лужноземельних оксидів, крім CaO і MgO . Однак вона може містити невеликі кількості BaO або SrO , вмісти яких може досягати 2 % або навіть 1 %, 0,20 % або фактично 0,1 %, причому ці оксиди, можливо, присутні як домішки в певних вихідних матеріалах.

Відношення між оксидом магнію і сумою лужноземельних оксидів (CaO , MgO , BaO і SrO): MgO/RO складає більше ніж 0,10 і менше ніж 0,50, зокрема 0,11, або навіть від 0,12 до 0,40, або навіть 0,38, 0,35 або фактично 0,30. Відношення MgO/RO менше ніж 0,10 може вплинути на надвисокотемпературну стійкість. Навпаки, відношення MgO/RO більше ніж 0,50 може збільшувати ліквідус.

Загальний вміст лужних оксидів (R_2O), зокрема соди (Na_2O) і поташу (K_2O), переважно складає більше ніж 12 %. Вміст Na_2O знаходиться в діапазоні від 5 % до 20 %, зокрема 6 % або навіть 7 %, або від 8 % до 18 %, або навіть 15 %, або 12 %. У свою чергу, вміст K_2O складає не більше 15 %, зокрема 1 %, або навіть 2 %, або від 3 % до 12 %, або навіть 10 %, 8 % або 5 %. Мінеральна вата переважно не містить інших лужних оксидів, крім Na_2O і K_2O . Однак вона може містити невеликі кількості Li_2O , який іноді присутній у вигляді домішок в певних вихідних матеріалах в кількостях, які можуть бути аж до 0,5 % або навіть 0,2 %, або фактично 0,1 %.

Відношення $\text{RO}/(\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ складає менше ніж 0,55, зокрема 0,15 або навіть 0,20, або від 0,30 до 0,53, або навіть 0,50. Відношення $\text{RO}/(\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ більше ніж 0,55 може вплинути на здатність композиції до волокноутворення.

Вміст оксиду заліза (Fe_2O_3) знаходиться в діапазоні від 2 % до 15 %, зокрема 3 % або навіть 5 %, або від 6 % до 12 %, або навіть 10 %, або 8 %.

Вміст оксиду бору (B_2O_3) складає не більше 2 %, зокрема 0,1 % або навіть 0,5 %, 1,5 % або навіть 1 %. Присутність бору може бути корисною в поліпшенні біорозчинності волокон і/або в поліпшенні їхніх ізоляційних властивостей.

Композиція мінеральних волокон відповідно до винаходу може також містити P_2O_5 , зокрема, в кількостях аж до 3 % або навіть аж до 1,2 % з метою підвищення біорозчинності при нейтральному pH. Однак вона переважно вільна від P_2O_5 .

Композиція відповідно до винаходу може також містити інші елементи, які присутні у вигляді неминучих домішок. Вона може містити оксид титана (TiO_2) і діоксид цирконію (ZrO_2) при вмісті в діапазоні аж до 3 %, зокрема від 0,1 % до 2,0 % або навіть 1,0 %.

Зрозуміло, що різні переважні діапазони, описані вище, можуть вільно поєднуватися один з одним; з метою стислості різні комбінації не можуть бути деталізовані.

Відповідно до переважного варіанту здійснення мінеральні волокна відповідно до винаходу мають хімічний склад, що містить наступні компоненти у відсотках по масі:

SiO_2 від 39 % до 48 %

Al_2O_3 від 20 % до 26 %

CaO від 6 % до 10 %

MgO від 2 % до 4 %

Na_2O від 7 % до 15 %

K_2O від 2 % до 8 %

Fe_2O_3 від 3 % до 8 %

B_2O_3 від 0 до 1,5 %

MgO/RO з масовим відношенням більшим ніж 0,10 і меншим ніж 0,50, переважно меншим ніж 0,40 або навіть меншим ніж 0,30 і

$\text{RO}/(\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ з масовим відношенням меншим ніж 0,55.

Винахід також стосується способу отримання мінеральних волокон відповідно до винаходу, що містить етап плавлення суміші, що може перетворитися на скловидну речовину, яка має по суті той же хімічний склад, що і вказані мінеральні волокна; потім етап волокноутворення, зокрема шляхом внутрішнього формування.

Етап плавлення може бути використаний для отримання ванни розплавленого матеріалу, починаючи з суміші, яка може перетворитися на скловидну речовину. Суміш, яка може перетворитися на скловидну речовину, містить різні природні і/або штучні вихідні матеріали, наприклад кварцовий пісок, фоноліт, доломіт, карбонат натрію і т. д.

Етап плавлення може здійснюватися різними відомими способами, зокрема плавленням в полуменевій печі або електричним плавленням.

Полуменева піч містить, щонайменше, один пальник, який може знаходитися вгорі (полум'я розташовуються над ванною розплавленого матеріалу і нагрівають його випромінюванням) або бути заглибленим (полум'я генеруються безпосередньо всередині ванни розплавленого матеріалу). Або кожний пальник може забезпечуватися різними паливами, такими як природний газ або паливне масло.

Термін "електричне плавлення" означає, що суміш, яка може перетворитися на скловидну речовину, розплавляється за рахунок ефекту Джоуля з використанням електродів, занурених у ванну з розплавленим матеріалом, і виключає використання будь-яких інших нагрівальних засобів, наприклад, полум'я. Суміш, яка може перетворитися на скловидну речовину, може рівномірно розподілятися звичайним способом по поверхні ванни з розплавленого матеріалу за допомогою механічного пристрою і, отже, являє собою тепловий екран, що обмежує температуру над ванною розплавленого матеріалу, тому наявність надбудови не завжди необхідна. Електроди можуть бути підвішені таким чином, щоб бути зануреними зверху у ванну з розплавленим матеріалом, вони можуть бути встановлені в подині або фактично встановлені в бічних стінках пічної камери. Перші два варіанти звичайно переважні для великих пічних камер, щоб краще розподілити нагрівання ванни розплавленого матеріалу. Електроди переважно виготовляють з молібдену або, необов'язково, з оксиду олова. Молібденовий електрод переважно пропускають через подину за допомогою водоохолоджуваного сталевго електродотримача.

Етап плавлення може також включати як полуменеве плавлення, так і електричне плавлення, наприклад, з використанням полуменевої печі, яка також оснащена електродами на бічних стінках, які діють для прискорення плавлення суміші, що може перетворитися на скловидну речовину.

Етап волокноутворення переважно здійснюється внутрішнім формуванням.

Отримані волокна можуть бути скріплені разом за допомогою зв'язувальної композиції, яка розпилюється на їхню поверхню перед отриманням і формуванням для отримання різних мінераловатних продуктів, таких як рулони або панелі. Мінераловатні продукти, скріплені таким чином, переважно містять не більше 15 % сухої ваги зв'язуючого відносно загальної ваги зв'язуючого і мінеральних волокон.

Для отримання ще більшої вогнестійкості мінеральна вата може містити фосфоровмісну добавку, що переважно розпилюється одночасно зі зв'язувальною композицією. Фосфоровмісна добавка може бути мінеральною добавкою, такою як описана в заявці WO 01/68546, або фосфатовмісною органічною добавкою, наприклад олігомером або полімером типу фосфонової або фосфорної полікислоти або поліефіру, як розкрито в заявці WO 2006/103375. Однак композиції мінеральної вати відповідно до винаходу мають ту перевагу, що вони по своїй суті мають дуже хороші властивості високотемпературної стійкості, так що немає необхідності вдаватися до таких фосфоровмісних сполук навіть для дуже запитаних застосувань, таких як протипожежні застосування. Переважно, щоб мінеральна вата не включала фосфоровмісну добавку.

Винахід також стосується теплоізоляційного продукту, що містить мінеральні волокна відповідно до винаходу. Продукт цього типу знаходиться, зокрема, у вигляді рулонів або панелей. Він може бути використаний, наприклад, в будівлях, в промисловості або в транспортних засобах, особливо на залізничному або морському транспорті. Він особливо підходить для застосувань, в яких він може піддаватися впливу високих температур, або безперервно (ізоляція печей або ізоляція побутових або промислових печей, або ізоляція трубопроводів для транспортування рідкоплинного середовища), або часто як протипожежний захист (протипожежні двері, ізоляція човнів, ізоляція тунелів або морських платформ і т. д.). У більш загальному значенні, продукт відповідно до винаходу може використовуватися для теплоізоляції будь-якого типу третинної будівлі або житлового приміщення (колективного або індивідуального). Він може використовуватися, наприклад, в системах зовнішньої ізоляції, для утеплення дерев'яних каркасних будівель, в сендвіч-панелях, у вентиляційних коробах і т. д.

Винахід також стосується використання описаної вище мінеральної вати у вогнестійких будівельних системах.

Термін "вогнестійкі будівельні системи" використовується для систем, що звичайно містять вузли з матеріалів, зокрема, на основі мінеральної вати і металевих пластин, здатних ефективно затримувати поширення тепла, а також забезпечувати захист від полум'я і гарячих газів, і підтримувати механічну міцність під час пожежі.

Стандартизовані випробування визначають ступінь вогнестійкості, виражений, зокрема, як час, необхідний для досягнення заданої температури на протилежній стороні будівельної системи, підданій впливу потоку тепла, що виділяється, наприклад, полум'ям пальника або електричною пічкою.

Зокрема, вважається, що будівельна система має задовільну здатність до вогнестійкості, якщо вона здатна задовольняти вимоги одного з наступних випробувань:

- випробування протипожежних дверей: випробування на плитах з мінерального волокна, як визначається в німецькому стандарті DIN 18 089-Teil [part] 1 (або еквіваленті),

- вогнестійкість при пожежі матеріалів і елементів для конструкції, як визначається в німецькому стандарті DIN 4102 (або еквіваленті). Зокрема, стандарт DIN 4102-Teil 5 розглядається для повномасштабних випробувань для визначення класу вогнестійкості, і/або DIN 4102-Teil 8 розглядається для випробувань на зразках з використанням невеликого випробувального стенда,

- випробування відповідно до стандартних випробувань IMO (International Marine Organization, Міжнародної морської організації) A754(18) (або еквіваленту), в якому описуються загальні вимоги до випробувань на вогнестійкість для "морського" типу застосувань, включаючи перегородки човнів. Ці випробування проводяться на великогабаритних зразках з печами розміром 3 м на 3 м, прикладом, який можна навести, є випадок сталевго моста, де ефективність захисту, необхідна у випадку пожежі з боку ізоляції, повинна відповідати критерію теплоізоляції протягом, щонайменше, 60 хвилин.

Наведені нижче приклади ілюструють винахід необмежувальним чином.

ПРИКЛАДИ

Були отримані приклади скла (приклад 1 відповідно до винаходу і порівняльні приклади C1-C4), склади по масі яких наведені в таблиці 1.

Діапазон волокноутворення відповідає різниці між температурою волокноутворення, при якій композиція повинна мати в'язкість приблизно 3 пуази, і температурою ліквідусу ($T_{\text{fib}} - T_{\text{liq}} \approx T_{\text{log3}} - T_{\text{liq}}$).

Усадку визначали термомеханічним аналізом. Отримане скло подрібнювало на порошок з гранулометричний складом меншим 40 мкм. Кожний тип порошкоподібного скла був спресований в формі циліндричних гранул діаметром 5 мм і висотою приблизно 1 см і з щільністю, яка дорівнює 64 % від щільності скла. Усадка, виражена у відсотках, відповідає зміні висоти гранули з порошкоподібного скла, підданої впливу наростання в 10 K/хв від температури навколишнього середовища до 1000 °C порівняно з вихідною висотою гранули. Вимірювання висоти зразка проводили за допомогою датчика, розташованого у верхній частині циліндра. Тести на відтворюваність дозволили визначити стандартне відхилення менше ніж 1 %. Вважається, що усадка менше 10 % необхідна для того, щоб отримати стійкість відносно профілю згоряння целюлози, описаному в стандарті ISO 834.

Скло	1	C1	C2	C3	C4
SiO ₂	42,3	50,0	42,4	41,6	41,2
Al ₂ O ₃	24,2	20,6	24,0	26,5	16,1
CaO	9,0	10,3	11,8	12,6	24,5
MgO	3,3	4,5	1,0	2,9	6,1
Na ₂ O	9,5	7,1	10,3	6,6	1,9
K ₂ O	3,9	0,9	3,5	4,0	1,5
Fe ₂ O ₃	6,9	6,5	6,5	4,8	6,3
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0
BaO	<0,1	0	<0,1	0,37	0,22
P ₂ O ₅	0	0,02	0	0	0,4
TiO ₂	0,56	0	<0,1	0,25	0,9
Решта	<0,3	<0,1	<0,4	<0,4	<0,9
MgO/RO	0,27	0,30	0,08	0,18	0,20
RO/(RO+R ₂ O)	0,48	0,65	0,48	0,60	0,90
T _{log3} (°C)	1187	1234			1140
T _{liq} (°C)	1140	1200			>1220
Діапазон волокноутворення (°C)	>40	34			>40
Усадка (%)	5,5	>10	>10	>10	6,9

На фігурі 1 показано, що композиція відповідно до винаходу з прикладу 1 має низьку усадку, яка зберігається аж до 1000 °C, вказуючи на хорошу високотемпературну стійкість. Ця композиція також показує температуру T_{log3} менше ніж 1220 °C, температуру T_{liq} менше 1180 °C і діапазон волокноутворення більший ніж 40 °C, що означає, що внутрішнє формування може здійснюватися без ризику розкльовання. Навпаки, композиції з порівняльних прикладів C1-C4 не могли задовольнити увесь набір критеріїв. Композиції C1, C2 і C3 не мали достатню надвисокотемпературну стійкість, в той час як композиція C4 мала T_{liq}, яка була дуже високою, щоб бути здатною до волокноутворення шляхом внутрішнього формування.

